

**CATALYST FOR PURIFYING WASTE GAS****Publication number:** JP6218283**Publication date:** 1994-08-09**Inventor:** KAWATSUKI MASAOKI; TABATA MITSUNORI;  
MIYAMOTO KATSUMI; SUGANUMA FUJIO;  
TSUCHIDA HIROSHI; YOSHINARI TOMOHIRO**Applicant:** PETROLEUM ENERGY CENTER FOUND; COSMO OIL  
CO LTD**Classification:****- international:** *B01D53/94; B01J23/18; B01J23/64; B01J23/644;  
B01D53/94; B01J23/16; B01J23/54; (IPC1-7):  
B01J23/18; B01D53/36; B01J23/64***- European:****Application number:** JP19930027316 19930123**Priority number(s):** JP19930027316 19930123**Report a data error here****Abstract of JP6218283**

**PURPOSE:** To provide a catalyst for purifying waste gas capable of capturing a particulate contained in the waste gas such as an unburnt hydrocarbon and oxidizing (burning) it to remove at a low temp.

**CONSTITUTION:** This catalyst is obtained by incorporating (1) at least one selected from the group composed of bismuth and its compound or (2) at least one selected from the group composed of bismuth and its compound and at least one selected from the group composed of platinum group metal and its compound in a porous carrier.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-218283

(43)Date of publication of application : 09.08.1994

---

(51)Int.Cl. B01J 23/18  
B01D 53/36  
B01D 53/36  
B01J 23/64  
B01J 23/64

---

(21)Application number : 05-027316

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA  
CENTER  
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1993

(72)Inventor : KAWATSUKI MASAOKI  
TABATA MITSUNORI  
MIYAMOTO KATSUMI  
SUGANUMA FUJIO  
TSUCHIDA HIROSHI  
YOSHINARI TOMOHIRO

---

(54) CATALYST FOR PURIFYING WASTE GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst for purifying waste gas capable of capturing a particulate contained in the waste gas such as an unburnt hydrocarbon and oxidizing (burning) it to remove at a low temp.

CONSTITUTION: This catalyst is obtained by incorporating (1) at least one selected from the group composed of bismuth and its compound or (2) at least one selected from the group composed of bismuth and its compound and at least one selected from the group composed of platinum group metal and its compound in a porous carrier.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A catalyst for emission gas purification making a porous carrier come to contain at least one chosen from a group which consists of bismuth and its compound.

[Claim 2]A catalyst for emission gas purification making a porous carrier come to contain at least one chosen from a group which consists of bismuth and its compound, and at least one chosen from a group which consists of a platinum metal and its compound.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the catalyst which is contacted to the exhaust gas containing formed elements, such as unburned gas-like substances, such as unburnt hydrocarbon under an oxidizing atmosphere, and carbon monoxide, or unburnt carbon particles, and the porous carrier containing specific metal or its compound, and carries out combustion purification at low temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a method of removing particulates, such as unburnt hydrocarbon contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant, conventionally, In order heat resistance is high (not less than 1000 \*\*), and to improve a gas flow and to make particulate collection efficiency high so that a pressure loss moreover may not arise, there is the method of using the ceramics which have a moderate pore diameter instead of a filter.

[0003] Since it is only that the particulate only discharged from a diesel power plant accumulates according to this method, a certain regeneration method is needed. How to carry out combustion removing of the particulate on a filter, using \*\* burner as the regeneration method, \*\* Send clean gas from the opposite direction of a filter, and remove the deposited particulate, It is a conductive thing, the method called the back wash method collected for which dust and removed at somewhere else or the \*\* filter itself is produced, and there are the method of making a filter generate heat by energization and carrying out combustion removing of the particulate, etc.

[0004] The above-mentioned filter is made to support an oxidation catalyst etc. as regeneration methods other than these, and there are a method of also carrying out particulate combustion removing by an oxidation catalyst simultaneously on a filter, etc. To the inorganic porous carrier shown in JP,2-75342,A, for example, palladium, The carbon-particulates combustion catalyst which made the tungsten compound support, the catalyst for particle removal with the  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  compound (replaced type stratified aluminate compound) shown in JP,2-261511,A, Cerium, copper, palladium which are shown in JP,63-140810,A, There are an exhaust gas cleaning catalyst etc. which combine one sort out of the particulate combustion catalyst which made the honeycomb shape ceramic carrier support rhodium, the copper shown in JP,62-140647,A, zinc, and vanadium, and one sort from platinum, rhodium, and palladium.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the combustion method by the burner of the above-mentioned \*\*, and the method by the back wash method of \*\*, when using for reproduction of the filter which caught the diesel-power-plant discharge particulate, there is a problem of a device being enlarged or complicating. In the combustion method by the energization to the conductive filter of \*\*, there are problems, like an equipment configuration becomes complicated for energization. In the method of carrying out simultaneously particulate combustion removing by the conventional oxidation catalyst, the particulate ignitionability in low temperature runs short, and the level to utilization is not reached.

[0006] This invention solves such a problem, and particulate ignition is possible for it at low temperature, therefore it does not have a problem of a device, and an object of this invention is

to propose the easily utilizable catalyst for emission gas purification.

[0007]

[Means for Solving the Problem and its Function]As a result of inquiring to achieve the above objects, this invention persons to a porous carrier. When a thing which made bismuth or its compound support, or made a platinum metal or its compound support with these was used, knowledge of it being low temperature and being able to carry out combustion removing of unburnt hydrocarbon or unburnt carbon particles in exhaust gas moreover very efficiently is acquired, and it came to propose this invention.

[0008]Namely. [ whether it is characterized by this invention making it come to contain at least one chosen from a group which becomes a porous carrier from (1) bismuth and its compound, and ] (2) Let a catalyst for emission gas purification making it come to contain at least one chosen from a group which consists of bismuth and its compound, and at least one chosen from a group which consists of a platinum metal and its compound be a gist.

[0009]A catalyst of this invention makes at least one chosen from a group which becomes the porous carrier conventionally prepared by a publicly known method from bismuth and its compound, or at least one chosen from a group which consists of a platinum metal and its compound with these contain.

[0010]Here, a porous carrier means independent oxides, such as alumina, silica, a titania, zirconia, magnesia, a calcium oxide, and barium oxide, or a multiple oxide which combined two or more sorts. In order to plan heat-resistant stability, these independent oxides or multiple oxides may be made to add metallic oxides, such as cerium oxide, yttrium oxide, and strontium oxide.

[0011]A preparing method in particular of such an independent oxide and a multiple oxide is not limited, but a publicly known method can be conventionally used for it. As a publicly known preparing method, a precipitation method, a coprecipitation method, the kneading method, or a precipitator method is mentioned conventionally. In a precipitation method and a coprecipitation method, metal salt is independent, or suitable precipitation reagents, such as an ammonia solution, are added to a mixed water solution, hydroxide or carbonate is settled, and a desired independent oxide or a multiple oxide is obtained for these settlings -- rinsing classified by \*\*, and by making it dry and calcinating. About 400-1200 \*\* of air calcination temperature at this time is about 500-800 \*\* preferably, and firing time is about 1 to 10 hours. It will calcinate, if the kneading method dries and takes what mixed and kneaded hydroxide or carbonate of gel of desired metal, or slurry form prepared independently by a kneader etc., and a multiple oxide is obtained. In a precipitator method, hydroxide or carbonate of gel or slurry form prepared beforehand, For example, after being immersed in solution of metal salt, such as a nitrate, sulfate, acetate, and a chloride, adding a precipitation reagent subsequently and depositing a metallic component to gel or a slurry, it rinses [ filtration ] and dries, it calcinates, and a multiple oxide is obtained.

[0012]In this invention, a presentation in particular in the case of the above-mentioned multiple oxide is not asked. A thing of a proper presentation is chosen by relation between the shape of a physical property, such as surface area of a porous carrier, pore volume, and a pole diameter, or a manufacturing cost.

[0013]A method of making at least one chosen from a group which becomes a porous carrier from bismuth and its compound, or at least one chosen from a group which consists of a platinum metal and its compound with these containing cannot be limited in particular, either, but can be conventionally performed by a publicly known method. For example, the above-mentioned porous carrier can be impregnated with solution of bismuth, solution of that compound, this solution and a platinum metal, or its compound, and it can be made to contain by carrying out air calcination after desiccation in the impregnating method. It can be made to contain with a coprecipitation method, the kneading method, or a precipitator method.

[0014]As a compound of bismuth made to contain by these methods, a bismuth nitrate, a bismuth chloride, and bismuth bromide can be mentioned, and a bismuth nitrate and a bismuth chloride are usually used suitably. on the other hand -- as a platinum metal -- both a ruthenium, rhodium, palladium osmium iridium and platinum -- although -- although used, platinum, rhodium, and palladium are used suitably. As a compound of these platinum metals, chloroplatinic acid,

platinum tetramine chloride, Platinum sulfide complex salt, dinitrodiaminoplatinum, nitric acid rhodium, hexa ammine rhodium chloride, rhodium sulfide complex salt, palladium tetramine chloride, a palladium nitrate, a palladium chloride, palladium sulfide complex salt, etc. are mentioned.

[0015] Although a porous carrier is impregnated with a solution produced by dissolving the above-mentioned compound in solvents, such as water, in order to improve the solubility of a compound at this time, acid, such as nitric acid and chloride, may be mixed.

[0016] a content ratio of each ingredient which constitutes a catalyst of this invention receives a porous carrier by metal conversion -- bismuth -- about 0.05 to 40 wt% -- desirable -- about 0.1 to 30 wt% -- it is about 0.5 to 20 wt% still more preferably. Less than [ abbreviation 0.05wt% ], there is no content effect, and if more than about 40 wt(s)%, it not only may blockade fine pores of a porous carrier, but it will produce inhibition by which the concertante performance effect of bismuth and platinum group metals is not demonstrated. moreover -- a platinum metal -- about 0.01 to 15 wt% -- desirable -- about 0.05 to 10 wt% -- it is about 0.1 to 5 wt% still more preferably. An effect by making a platinum metal contain is small, and if more than about 15 wt (s)%, these condensation takes place, a price of catalysts soars catalyst performance is not only no longer demonstrated, but, and it is not desirable less than [ abbreviation 0.01wt% ].

[0017] In a catalyst of this invention, reduction processing can also be performed by hydrogen, carbon monoxide, ammonia, an ammonium compound, hydrazine, etc. by a case for activation of a platinum metal which a porous carrier was made to contain as mentioned above, immobilization of a up to [ this carrier ], etc.

[0018] As gas containing unburnt hydrocarbon, carbon monoxide, unburnt carbon particles, etc. which are the targets of processing by a catalyst of this invention, Exhaust gas including gasoline engine exhaust gas, such as a diesel engine automobile, diesel exhausts, such as a stationary type diesel engine, a gasoline automobile, such as various kinds of combustion facilities, can be mentioned.

[0019] Oxidation (combustion) removal of unburnt hydrocarbon in this exhaust gas, carbon monoxide, or unburnt carbon particles can be performed by contacting a catalyst of this invention to these exhaust gas under an oxidizing atmosphere. As unburnt hydrocarbon in exhaust gas, if exhaust gas of a diesel engine is mentioned as an example, methane, ethane, propane, etc. will be mentioned and the concentration will be based also on an operating condition, but they are several ppm -- about thousands of ppm in methane conversion. Carbon monoxide is several ppm -- about hundreds of ppm. On the other hand, as for unburnt carbon particles, in more than several  $\text{mg}/\text{m}^3$ , particles of tens of several micrometers to micrometer size exist.

[0020] At this time, the bottom of an oxidizing atmosphere means atmosphere in which much oxygen is contained rather than oxygen needed for oxidizing thoroughly to water and carbon dioxide in reducing substances contained in exhaust gas, such as carbon monoxide, hydrocarbon, an oxygenated compound, and a particulate.

[0021] Although reaction temperature changes with constituents of an active metal kind of a catalyst of this invention, since temperature near temperature of exhaust gas does not need heating equipment of exhaust gas, etc., it is preferred, and, especially generally its about 300-700 \*\* is preferred about 200-900 \*\*. Although reaction pressure in particular is not restricted but oxidation (combustion) progresses also under application of pressure or decompression, it is convenient to introduce exhaust gas to a catalyst bed with the usual exhaust pressure, and to advance oxidation (combustion). Space velocity changes with concentration, required collection efficiency, etc. of an unburned gas-like substance in exhaust gas, or unburnt carbon particles other than a constituent of an active metal kind of a catalyst of this invention, although there is no restriction in particular -- generally -- about 2,000 to 200,000  $\text{hr}^{-1}$  -- it is about 10,000 to 100,000  $\text{hr}^{-1}$  preferably.

[0022] Although a catalyst of this invention can be used in arbitrary forms, such as powder, granularity, and a pellet type, There is also a method of containing and using it for a filter made from a porous carrier which has wall flow monolith (wall flow monolith) structure (structure

where pass gas when passing a wall, but a particulate which is a solid is caught). Although a catalyst of this invention acts well by an oxidizing atmosphere, since oxidation (combustion) performance falls in a reducing atmosphere, it is preferred to make it react in an oxidizing atmosphere.

[0023]

[Function]The catalyst of this invention by the operation which at least one chosen from the group which consists of bismuth and its compound which are active metal kinds demonstrates. Or by the concertante performance operation which at least one chosen from the group which consists of this, a platinum metal, and its compound demonstrates, it is low temperature and combustion removing of the formed elements, such as unburned gas-like substances, such as unburnt hydrocarbon in exhaust gas and carbon monoxide, or unburnt carbon particles, is carried out very efficiently.

[0024]In the catalyst which at least one specifically chosen from the group which consists of bismuth and its compound contains, Bismuth and its compound make good the contact state of unburnt carbon particles (solid) and the catalyst (solid) of this invention, In the catalyst which contains this and at least one chosen from the group which consists of a platinum metal and its compound while it is thought that it acts to oxidation of unburnt carbon particles effectively, A platinum metal and its compound mainly act to oxidation of unburned gas-like substances, such as unburnt hydrocarbon and carbon monoxide, or unburnt carbon particles effectively, and it is thought that bismuth and its compound are contributed to improvement in a contact state with the platinum metal of an unburned gas-like substance or unburnt carbon particles. Therefore, the catalyst containing at least one chosen from the group which consists of bismuth and its compound, and at least one chosen from the group which consists of a platinum metal and its compound can purify exhaust gas to fitness more.

[0025]By the way, the platinum metal content catalyst proposed until now this invention persons, \*\*\*\* group metal oxides, such as copper oxide, cobalt oxide, manganese oxide, chrome oxide, iron oxide, and vanadium oxide, A 3 cobalt-oxide lantern, a 3 cobalt-oxide cerium lantern, a 3 iron-oxide lantern, Perovskite type crystal structure things, such as 3 cobalt-oxide strontium, As a result of examining the oxidation performance in detail about various oxidation catalysts, such as a copper-molybdenum potassium cobalt content catalyst, (i) oxidation activity, It is high by the platinum metal content catalyst and a Perovskite type crystal structure thing, and low with a \*\*\*\* group metal oxide and copper-molybdenum potassium cobalt content catalyst, (ii) The Perovskite type crystal structure thing, \*\*\*\* group metal oxide, and copper-molybdenum potassium cobalt content catalyst has found out that the oxidation performance falls greatly with the coexistence steam. Existence of a (iii) sulfur oxide is also checking without exception the fact of bringing about permanent poisoning, for the \*\*\*\* group metal oxide, Perovskite type crystal structure thing, and copper-molybdenum potassium cobalt content catalyst.

[0026]Although the above examining result brings about the conclusion that a platinum metal content catalyst is the most preferred as an oxidation catalyst, This invention persons repeated the further examination and the contact state of the active metal kind which consists of platinum metals and the compounds of those, such as platinum, rhodium, and palladium, and an unburned gas-like substance or unburnt carbon particles has also found out the phenomenon of participating in the oxidation performance greatly.

[0027]That is, even if it is a platinum metal content catalyst which has very high oxidation activity under coexistence with a steam and a sulfur oxide, about unburnt carbon particles, it becomes an exception. Oxidation (combustion) of the unburnt carbon particles this [ whose ] is a formed element, Since general liquid-solid phase catalytic reaction and mind-solid phase catalytic reaction are \*\*-solid phase catalytic reaction which the situation has changed completely, when the contact state of an active metal kind and unburnt carbon particles promotes a reaction, it is considered to originate in being an important factor (following, contacting efficiency).

[0028]Then, in order to aim at improvement in the contacting efficiency of the platinum metal and unburnt carbon particles which are active metal kinds, Only when addition of low melting point oxides, such as boria, vanadium, antimony, and bismuth, was tried and bismuth is added, it

is checking that low temperature region-ization of the oxidation (combustion) temperature of unburnt carbon particles is observed specifically. This is considered to be because for bismuth to raise the contacting efficiency of the platinum metal and unburnt carbon particles which are active metal kinds, therefore for the oxidation performance of a platinum metal to fully be demonstrated.

[0029]

[Example]

The silica-alumina carrier of example 1 marketing (it 2-SiO[ 3aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ]-<sub>2</sub>, and) Bulk density 0.4 g/cm<sup>3</sup>, 85% of a void content, and 28 micrometers of average pore sizes are ground, 5 g of things which adjusted particle diameter to 1 mm or more 3 mm or less were measured, and it impregnated with the nitric acid aqueous acids which melted Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 5H<sub>2</sub>O of 4g so that it might become 10wt% as Bi. Next, after drying the carrier which did in this way and made the active metal (Bi) contain at air-drying and 120 more \*\* by the hot wind for 2 hours and removing moisture, it calcinated at 600 \*\* for 5 hours, and the catalyst A of this invention was acquired.

[0030]It impregnated with the solution which melted H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 6H<sub>2</sub>O of 2g in the catalyst A

of example 2 Example 1, and it was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1 so that it might become 2wt% as Pt, and the catalyst B of this invention was acquired.

[0031]It impregnated with the solution which melted Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O of 2g in the catalyst

A of example 3 Example 1, and it was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1 so that it might become 2wt% as Pd, and the catalyst C of this invention was acquired.

[0032]5 g of ceramic honeycomb carriers of example 4 wall flow structure were impregnated with the aqueous acids which melted Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 5H<sub>2</sub>O of 4g so that it might become 5wt% as Bi.

Next, after drying the carrier which did in this way and made the active metal (Bi) contain at air-drying and 120 more \*\* by the hot wind for 2 hours and removing moisture, it calcinated at 600 \*\* for 5 hours, and the catalyst D of this invention was acquired.

[0033]It impregnated with the solution which melted H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 6H<sub>2</sub>O of 2g in the catalyst D of example 5 Example 4 so that it might become 2wt% as Pt, and it was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1, and the catalyst E of this invention was acquired.

[0034]It impregnated with the solution which melted Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O of 2g in the catalyst D of example 6 Example 4, and it was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1 so that it might become 2wt% as Pd, and the catalyst F of this invention was acquired.

[0035]5 g of ceramic honeycomb carriers of example 7 wall flow structure were impregnated with the aqueous acids which melted Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 5H<sub>2</sub>O of 4g so that it might become 2wt% as Bi.

Next, after drying the carrier which did in this way and made the active metal (Bi) contain at air-drying and 120 more \*\* by the hot wind for 2 hours and removing moisture, it calcinated at 600 \*\* for 5 hours, and the catalyst G of this invention was acquired.

[0036]It impregnated with the solution which melted H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 6H<sub>2</sub>O of 2g in the catalyst G of example 8 Example 7, and it was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1 so that it might become 2wt% as Pt, and the catalyst H of this invention was acquired.

[0037]It impregnated with the solution which melted Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O of 2g in the catalyst G of example 9 Example 7 so that it might become 2wt% as Pd, and it was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1, and the catalyst I of this invention was acquired.

[0038]After drying the comparative example 1 silica-alumina carrier at 120 \*\* for 2 hours and removing moisture, it calcinated at 600 \*\* for 5 hours, and the carrier was obtained.

[0039]It impregnated with the carrier of the comparative example 2 comparative example 1, and the solution which melted H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and 6H<sub>2</sub>O of 2g was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1 to it so that it might become 2wt% as Pt, and the comparison catalyst X was acquired.

[0040]It impregnated with the catalyst X of the comparative example 3 comparative example 2 so that it might become 2wt% as Pd, and for it, the solution which melted Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O



of 2g was dried [ air-dried it and ] and calcinated like Example 1, and the comparison catalyst Y was acquired.

[0041] 5 g of ceramic honeycomb carriers of comparative example 4 wall flow structure were impregnated with the aqueous acids which melted 4g of  $H_3BO_3$  so that it might become 2wt% as  $B_2O_3$ . Next, after drying the carrier which did in this way and made the active metal (B) contain at air-drying and 120 more \*\* by the hot wind for 2 hours and removing moisture, it calcinated at 600 \*\* for 5 hours, and the comparison catalyst Z was acquired.

[0042] The catalyst powder obtained by the above Examples 1-9 and comparative examples 1-3, and a diesel particulate (engine: and) [ direct-injection-] 4009 cc, 120 ps/3200 rpm, engine operating conditions : Collection in the number of rotations of 1300 rpm, and torque 15 kg-m by the weight ratio 10:1. What carried out grinding mixing was made into the sample with the agate mortar, the burning test was done using the differential apparatus for thermogravimetry, and the combustion temperature of the diesel particulate was measured. The measuring method of combustion temperature carried out heating temperature up of the sample section in the  $O_2$  13% air current, read the weight loss starting temperature at that time ( $T_s$ ), weight loss finish temperature ( $T_e$ ), and exothermic peak temperature ( $T_b$ ), and made them the catalytic activity index. The differential thermo gravity measuring condition was set to the amount of samples of about 20 mg, amount of  $O_2$  13% 200 ml/min, and the heating rate of 5 \*\* / min. The rate of weight loss was computed from the weight of the sample before the above-mentioned start of a burning test, and the weight of the sample after test termination. These results are shown in Table 1.

[0043]

[Table 1]

実施例	$T_s$ (°C)	$T_b$ (°C)	$T_e$ (°C)	550°Cにおける 重量減少率 (%)
1	451.0	570.0	531.0	31.1
2	485.0	516.4	496.0	100
3	470.4	512.3	487.5	100
4	541.0	574.0	585.6	28
5	505.7	549.7	547.8	100
6	507.9	536.2	529.6	94
7	555.7	586.7	597.9	25
8	527.0	563.9	580.2	36
9	530.2	574.7	576.1	49
比較例				
1	584.0	629.7	635.5	17
2	562.9	615.1	623.1	21
3	559.2	602.1	629.6	19
4	570.1	609.2	638.3	20

[0044] Catalyst A-I of this invention which contains Bi or Bi, and a platinum metal as an active metal so that clearly from Table 1, Compared with the comparison catalysts X and Y only containing platinum metals, such as the comparison catalyst Z containing no active metal containing (carrier of the comparative example 1), and B or platinum, and palladium, it turns out that weight loss starting temperature, weight loss finish temperature, and exothermic peak temperature are low, and the catalyst of this invention is effective. As compared with the comparative examples 1-4, the rate of weight loss of Examples 1-9 of combustion removing, i.e.,

the rate of a diesel particulate, is understood that it is quite high and the catalyst of this invention is effective as a catalyst for particulate removal. The catalyst A, D, and G of this invention only containing Bi has a high rate of weight loss at 550 \*\* as compared with the comparative examples 2-4 only containing a platinum metal, and the catalyst B, C, and E of this invention containing Bi and a platinum metal, F, H, and I are still higher.

If it is a catalyst of this invention when removing the particulate of a solid state, it turns out that all are effective.

[0045]

[Effect of the Invention] If the conventional filter for particle prehension is made to contain the catalyst of this invention and it arranges to the predetermined channel of engine exhaust systems, while catching the particles in exhaust gas certainly, the caught particulate burns at low temperature and can prevent the rise of a pressure loss with a filter. Since a particulate burns at low temperature, there are few rises in heat within a filter, and its endurance of a filter improves. According to the catalyst of this invention, by these, exhaust gas can be purified very effectively.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-218283

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 9 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/18	Z A B A	8017-4G		
B 0 1 D 53/36	Z A B	9042-4D		
	I 0 4 Z	9042-4D		
B 0 1 J 23/64	Z A B	8017-4G		
	I 0 1 A	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-27316

(22)出願日 平成 5 年(1993) 1 月 23 日

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター

東京都港区麻布台 2 丁目 3 番 22 号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 川付 正明

埼玉県越谷市大沢2856-1 センチュリー

マンション嵯峨103号

(72)発明者 田畑 光紀

埼玉県幸手市権現堂1134-2

(74)代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 排ガスに含まれる未燃炭化水素などのバティキュレートを捕捉するとともに、低温で酸化（燃焼）除去することができる排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【構成】 多孔質担体に、（１）ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも１つを含有させてなることを特徴とするか、（２）ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも１つと、白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも１つとを含有させてなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを多孔質担体に含有させてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つと、白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つとを多孔質担体に含有させてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化雰囲気下にある未燃炭化水素、一酸化炭素などの未燃ガス状物質、もしくは未燃炭素粒子などの固形成分を含む排ガスと、特定の金属あるいはその化合物を含有する多孔質担体と接触させて、低温で燃焼浄化させる触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ディーゼルエンジンから排出される排ガスに含まれる未燃炭化水素などのバティキュレート除去する方法としては、耐熱性が高く（1000℃以上）、しかも圧損が生じないようにガス流れを良くし、かつバティキュレートの捕集効率を高くするために、適度な細孔径を有するセラミックをフィルター代わりを使用する方法がある。

【0003】この方法によれば、単にディーゼルエンジンから排出されるバティキュレートが堆積するのみであるため、何らかの再生方法が必要となる。その再生方法としては、①バーナーを用いてフィルター上のバティキュレートを燃焼除去する方法、②フィルターの逆方向よりクリーンガスを送り、堆積しているバティキュレートを取り去り、別な場所に集塵して除去する逆洗方式と呼ばれる方法、あるいは③フィルター自体を導電性のもので作製し、通電によりフィルターを発熱させてバティキュレートを燃焼除去する方法などがある。

【0004】これら以外の再生方法として、上記のフィルターに酸化触媒などを担持させ、フィルター上で酸化触媒によるバティキュレートの燃焼除去をも同時に実施する方法などもある。例えば、特開平2-75342号公報に示される無機多孔性担体にパラジウム、タングステン化合物を担持させたカーボン微粒子燃焼触媒、特開平2-261511号公報に示されるBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>化合物（置換型層状アルミネート化合物）による微粒子除去用触媒、特開昭63-140810号公報に示されるセリウム、銅、パラジウム、ロジウムをハニカム状セラミック担体に担持させたバティキュレート燃焼触媒、特開昭62-140647号公報に示される銅、亜鉛、バナジウムの中からの1種と、白金、ロジウム、パラジウムからの1種とを組み合わせる排ガス浄化触媒などがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の①のバーナーによる燃焼方法や、②の逆洗方式による方法では、ディーゼルエンジン排出バティキュレートを捕集したフィルターの再生に用いる場合、装置が大型化したり、複雑化するなどの問題がある。また、③の導電性フィルターへの通電による燃焼方法では、通電のために装置構成が煩雑になるなどの問題がある。さらに、従来の酸化触媒によるバティキュレートの燃焼除去を同時に実施する方法では、低温でのバティキュレートの着火性が不足し、実用化までのレベルに達していない。

【0006】本発明は、このような問題を解決し、低温でバティキュレートの着火が可能であり、したがって、装置上の問題もなく、容易に実用化することのできる排ガス浄化用の触媒を提案することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは、上記目的を達成するために検討した結果、多孔質担体に、ビスマスあるいはその化合物を担持させるか、これらとともに白金族金属あるいはその化合物を担持させたものを用いたところ、排ガス中の未燃炭化水素もしくは未燃炭素粒子を、低温で、しかも極めて効率的に燃焼除去し得ることの知見を得て、本発明を提案するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、多孔質担体に、

（1）ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含有させてなることを特徴とするか、（2）ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つと、白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つとを含有させてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒を要旨とする。

【0009】本発明の触媒は、従来公知の方法により調製された多孔質担体に、ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つ、あるいはこれらとともに白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含有させたものである。

【0010】ここで、多孔質担体とは、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化カルシウム、酸化バリウムなどの単独酸化物、もしくは2種以上を組み合わせた複合酸化物を意味する。また、耐熱安定性を図るため、これらの単独酸化物もしくは複合酸化物に、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ストロンチウムなどの金属酸化物を添加させてもよい。

【0011】このような単独酸化物、複合酸化物の調製方法は、特に限定せず、従来公知の方法が採用できる。従来公知の調製方法としては、沈澱法、共沈法、混練法あるいは沈着法などが挙げられる。沈澱法、共沈法では、金属塩の単独もしくは混合水溶液にアンモニア水などの適当な沈澱剤を添加して水酸化物または炭酸塩を沈澱させ、この沈澱物を濾別・水洗・乾燥させ、焼成することにより、所望の単独酸化物もしくは複合酸化物を得

る。このときの空気焼成温度は、約400～1200℃、好ましくは約500～800℃であり、焼成時間は、約1～10時間である。また、混練法では、別々に調製した所望の金属のゲル状またはスラリー状の水酸化物または炭酸塩を、ニーダーなどで混合・混練したものを乾燥し、要すれば焼成して複合酸化物を得る。沈着法では、予め調製したゲル状またはスラリー状の水酸化物または炭酸塩を、例えば硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物などの金属塩の水溶液に浸漬し、次いで沈着剤を添加して金属成分をゲルまたはスラリーに沈着させた後、濾過・水洗・乾燥し、焼成して複合酸化物を得る。

【0012】なお、本発明では、上記の複合酸化物の場合の組成は特に問わない。多孔質担体の表面積、細孔容積、細孔径などの物理性状や製造コストの関係により適宜の組成のものが選択される。

【0013】多孔質担体に、ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つ、あるいはこれらとともに白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つを含有させる方法も、特に限定せず、従来公知の方法にて行うことができる。例えば、含浸法では、上記の多孔質担体に、ビスマスまたはその化合物の水溶液、あるいはこの水溶液と白金族金属またはその化合物の水溶液とを含浸させ、乾燥後、空気焼成することにより含有させることができる。また、共沈法、混練法、あるいは沈着法などによっても含有させることができる。

【0014】これらの方法によって含有させるビスマスの化合物としては、硝酸ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマスなどを挙げることができ、通常、硝酸ビスマス、塩化ビスマスが好適に用いられる。一方、白金族金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金のいずれもが用いられるが、白金、ロジウム、パラジウムが好適に用いられる。これら、白金族金属の化合物としては、塩化白金酸、白金テトラミンクロライド、白金スルフィド錯塩、ジニトロジアミノ白金、硝酸ロジウム、ヘキサアンミンロジウムクロライド、ロジウムスルフィド錯塩、パラジウムテトラミンクロライド、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウムスルフィド錯塩などが挙げられる。

【0015】上記の化合物を水などの溶媒に溶解して得られる溶液を多孔質担体に含浸させるのであるが、このとき化合物の溶解性を高めるために、硝酸、塩酸などの酸を混合させることもある。

【0016】本発明の触媒を構成する各成分の含有割合は、金属換算で多孔質担体に対して、ビスマスでは、約0.05～40wt%、好ましくは約0.1～30wt%、さらに好ましくは約0.5～20wt%である。約0.05wt%未満では、含有効果が無く、約40wt%より多いと、多孔質担体の細孔を閉塞してしまう可能性があるのみならず、ビスマスと白金族元素との協奏効

果が発揮されない阻害も生じる。また、白金族金属では、約0.01～15wt%、好ましくは約0.05～10wt%、さらに好ましくは約0.1～5wt%である。約0.01wt%未満では、白金族金属を含有させることによる効果が小さく、約15wt%より多いと、これらの凝集が起こり、触媒性能が発揮されなくなるばかりでなく、触媒の価格も高騰し、好ましくない。

【0017】なお、本発明の触媒において、上記のようにして多孔質担体に含有させた白金族金属の活性化、該担体上への固定化などのために、場合により、水素、一酸化炭素、アンモニア、アンモニウム化合物、ヒドラジンなどで還元処理を施すこともできる。

【0018】本発明の触媒による処理の対象となる未燃炭化水素、一酸化炭素、未燃炭素粒子などを含有するガスとしては、ディーゼル自動車や、定置式ディーゼル機関などのディーゼル排ガス、ガソリン自動車などのガソリン機関排ガスをはじめ、各種の燃焼設備などの排ガスを挙げることができる。

【0019】本発明の触媒を、酸化雰囲気下で、これらの排ガスと接触させることにより、該排ガス中の未燃炭化水素、一酸化炭素もしくは未燃炭素粒子の酸化（燃焼）除去を行うことができる。排ガス中の未燃炭化水素としては、ディーゼル機関の排ガスを例にあげると、メタン、エタン、プロパンなどが挙げられ、その濃度は、運転条件にもよるが、メタン換算で数ppm～数千ppm程度である。一酸化炭素は、数ppm～数百ppm程度である。一方、未燃炭素粒子は、数 $\mu$ mから数十 $\mu$ mサイズの微粒子が、数mg/m<sup>3</sup>以上存在する。

【0020】このとき、酸化雰囲気下とは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素類、含酸素化合物、パティキュレートなどの還元性物質を、水と二酸化炭素へ完全に酸化するのに必要とされる酸素よりも多くの酸素が含まれる雰囲気を言う。

【0021】また、反応温度は、本発明の触媒の活性金属種の構成成分により異なるが、排ガスの温度に近い温度が排ガスの加熱設備などを必要としないので好ましく、一般には、約200～900℃、特に約300～700℃が好ましい。反応圧力は、特に制限されず、加圧下でも減圧下でも酸化（燃焼）は進むが、通常の排気圧で排ガスを触媒層へ導入して酸化（燃焼）を進行させるのが便利である。空間速度は、本発明の触媒の活性金属種の構成成分の他に、排ガス中の未燃ガス状物質もしくは未燃炭素粒子の濃度や必要な捕集効率などにより異なり、特に制限はないが、概して約2,000～200,000hr<sup>-1</sup>、好ましくは約10,000～100,000hr<sup>-1</sup>である。

【0022】なお、本発明の触媒は、粉末状、顆粒状、ペレット状など任意の形にて使用することが可能であるが、ウォールフローモノリス（wall flow monolith）構造（壁を通過する際に、ガスは通過

10

20

30

40

50

するが、固形物であるパティキュレートは捕捉される構造の（こと）を有する多孔質担体製フィルターに含有して使用する方法もある。また、本発明の触媒は、酸化雰囲気で良く作用するが、還元性雰囲気では酸化（燃焼）性能が低下するので、酸化雰囲気にて反応を行わせるのが好ましい。

【0023】

【作用】本発明の触媒は、活性金属種である、ビスマスおよびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つが発揮する作用により、あるいはこれと白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つとが発揮する協奏作用により、排ガス中の未燃炭化水素、一酸化炭素などの未燃ガス状物質、もしくは未燃炭素粒子などの固形成分を、低温でかつ極めて効率的に燃焼除去する。

【0024】具体的には、ビスマスとその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つが含有されている触媒においては、ビスマスとその化合物が、未燃炭素粒子（固体）と本発明の触媒（固体）との接触状態とを良好にして、未燃炭素粒子の酸化に効果的に作用するものと考えられる一方、これと、白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つとを含有する触媒においては、主として、白金族金属やその化合物が、未燃炭化水素、一酸化炭素などの未燃ガス状物質、もしくは未燃炭素粒子の酸化に効果的に作用し、ビスマスとその化合物は、未燃ガス状物質もしくは未燃炭素粒子の白金族金属との接触状態の向上に寄与するものと考えられる。したがって、ビスマスとその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つと、白金族金属およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つとを含有する触媒が、より良好に排ガスを浄化することができる。

【0025】ところで、本発明者らは、これまで提案されている白金族金属含有触媒、酸化銅、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化クロム、酸化鉄、酸化バナジウムなどの卑金族金属酸化物、三酸化コバルトランタン、三酸化コバルトセリウムランタン、三酸化鉄ランタン、三酸化コバルトストロンチウムなどのペロブスカイト型結晶構造物、銅-モリブデン-カリウム-コバルト含有触媒などの種々の酸化触媒について、その酸化性能を詳細に検討した結果、(i) 酸化活性は、白金族金属含有触媒、ペロブスカイト型結晶構造物で高く、卑金族金属酸化物、銅-モリブデン-カリウム-コバルト含有触媒で低いこと、(ii) ペロブスカイト型結晶構造物、卑金族金属酸化物、銅-モリブデン-カリウム-コバルト含有触媒は、共存水蒸気により、その酸化性能が大きく低下することを見出している。また、(iii) 硫酸化物の存在は、卑金族金属酸化物、ペロブスカイト型結晶構造物、銅-モリブデン-カリウム-コバルト含有触媒に例外なく、永久被毒をもたらすという事実をも確認している。

【0026】以上の検討結果は、酸化触媒としては白金族金属含有触媒が最も好適という結論をもたらすものであるが、本発明者らは、さらなる検討を重ね、白金、ロジウム、パラジウムなどの白金族金属やその化合物からなる活性金属種と、未燃ガス状物質もしくは未燃炭素粒子との接触状態は、その酸化性能に大きく関与するという現象も見出している。

【0027】すなわち、水蒸気と硫酸化物との共存下においても極めて高い酸化活性を有する白金族金属含有触媒であっても、未燃炭素粒子に関しては、例外となる。これは、固形成分である未燃炭素粒子の酸化（燃焼）は、一般の液-固相触媒反応、気-固相触媒反応とは様子が一変している固-固相触媒反応であるため、活性金属種と未燃炭素粒子との接触状態が、反応を促進する上で、重要なファクター（以下、接触効率）となっていることに起因すると考えられる。

【0028】そこで、活性金属種である白金族金属と未燃炭素粒子との接触効率の向上を図るため、ボリアやバナジウム、アンチモン、ビスマスなどの低融点酸化物の添加を試みたところ、ビスマスを添加した場合にのみ、特異的に未燃炭素粒子の酸化（燃焼）温度の低温領域化が観察されることを確認している。このことは、ビスマスが、活性金属種である白金族金属と未燃炭素粒子との接触効率を向上させ、そのために白金族金属の酸化性能が十分に発揮されるためであると考えられる。

【0029】

【実施例】

実施例1

市販のシリカアルミナ担体（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、嵩密度 $0.4\text{ g/cm}^3$ 、空孔率85%、平均細孔径 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ ）を粉碎し、粒径を $1\text{ mm}$ 以上 $3\text{ mm}$ 以下に調整したものを $5\text{ g}$ をはかりとり、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $4\text{ g}$ 溶かした硝酸酸性水溶液を、 $\text{Bi}$ として $10\text{ wt}\%$ になるように、含浸させた。次に、このようにして活性金属（ $\text{Bi}$ ）を含有させた担体を、熱風により風乾し、さらに $120^\circ\text{C}$ で2時間乾燥して水分の除去を行った後、 $600^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、本発明の触媒Aを得た。

【0030】実施例2

実施例1の触媒Aに、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $2\text{ g}$ 溶かした水溶液を、 $\text{Pt}$ として $2\text{ wt}\%$ になるように、含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、本発明の触媒Bを得た。

【0031】実施例3

実施例1の触媒Aに、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $2\text{ g}$ 溶かした水溶液を、 $\text{Pd}$ として $2\text{ wt}\%$ になるように、含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、本発明の触媒Cを得た。

【0032】実施例4

ウォールフロー構造のセラミックハニカム担体 $5\text{ g}$ に、

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を4g溶かした酸性水溶液を、Biとして5wt%になるように、含浸させた。次に、このようにして活性金属(Bi)を含有させた担体を、熱風により風乾し、さらに120℃で2時間乾燥して水分の除去を行った後、600℃で5時間焼成して、本発明の触媒Dを得た。

#### 【0033】実施例5

実施例4の触媒Dに、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を2g溶かした水溶液を、Ptとして2wt%になるように含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、本発明の触媒Eを得た。

#### 【0034】実施例6

実施例4の触媒Dに、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を2g溶かした水溶液を、Pdとして2wt%になるように、含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、本発明の触媒Fを得た。

#### 【0035】実施例7

ウォールフロー構造のセラミックハニカム担体5gに、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を4g溶かした酸性水溶液を、Biとして2wt%になるように、含浸させた。次に、このようにして活性金属(Bi)を含有させた担体を、熱風により風乾し、さらに120℃で2時間乾燥して水分の除去を行った後、600℃で5時間焼成して、本発明の触媒Gを得た。

#### 【0036】実施例8

実施例7の触媒Gに、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を2g溶かした水溶液を、Ptとして2wt%になるように、含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、本発明の触媒Hを得た。

#### 【0037】実施例9

実施例7の触媒Gに、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を2g溶かした水溶液を、Pdとして2wt%になるように含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、本発明の触媒Iを得た。

#### 【0038】比較例1

シリカアルミナ担体を120℃で2時間乾燥して水分の除去を行った後、600℃で5時間焼成して、担体を得

た。

#### 【0039】比較例2

比較例1の担体に、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を2g溶かした水溶液を、Ptとして2wt%になるように、含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、比較触媒Xを得た。

#### 【0040】比較例3

比較例2の触媒Xに、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を2g溶かした水溶液を、Pdとして2wt%になるように含浸させ、実施例1と同様に風乾、乾燥、焼成して、比較触媒Yを得た。

#### 【0041】比較例4

ウォールフロー構造のセラミックハニカム担体5gに、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を4g溶かした酸性水溶液を、 $\text{B}_2\text{O}_3$ として2wt%になるように、含浸させた。次に、このようにして活性金属(B)を含有させた担体を、熱風により風乾し、さらに120℃で2時間乾燥して水分の除去を行った後、600℃で5時間焼成して、比較触媒Zを得た。

【0042】以上の実施例1～9および比較例1～3で得た触媒粉末と、ディーゼルバティキュレート(エンジン：直噴タイプ、4009cc、120ps/3200rpm、エンジン運転条件：回転数1300rpm、トルク15kg・mにて収集)とを重量比10：1で、めのう乳鉢にて粉碎混合したものをサンプルとし、示差熱重量測定装置を用いて、燃焼試験を行い、ディーゼルバティキュレートの燃焼温度を測定した。燃焼温度の測定方法は、試料部を $\text{O}_2$ 13%気流中で加熱昇温し、そのときの重量減少開始温度( $T_s$ )、重量減少終了温度( $T_e$ )、発熱ピーク温度( $T_b$ )を読み取り、触媒活性指標とした。示差熱重量測定条件は、試料量約20mg、 $\text{O}_2$ 13%量200ml/min、昇温速度5℃/minとした。さらに、重量減少率を、上記の燃焼試験開始前のサンプルの重量と、試験終了後のサンプルの重量とから算出した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0043】

【表1】

実施例	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>e</sub> (°C)	550°Cにおける 重量減少率 (%)
1	451.0	570.0	531.0	31.1
2	485.0	516.4	496.0	100
3	470.4	512.3	487.5	100
4	541.0	574.0	585.6	28
5	505.7	549.7	547.8	100
6	507.9	536.2	529.6	94
7	555.7	586.7	597.9	25
8	527.0	563.9	580.2	36
9	530.2	574.7	576.1	49
比較例				
1	584.0	629.7	635.5	17
2	562.9	615.1	623.1	21
3	559.2	602.1	629.6	19
4	570.1	609.2	638.3	20

【0044】表1から明らかなように、活性金属としてBiのみ、あるいはBiと白金族金属とを含有する本発明の触媒A～Iは、活性金属無含有（比較例1の担体）、Bを含有する比較触媒Z、あるいは白金、パラジウムなどの白金族金属のみを含有する比較触媒X、Yに比べて、重量減少開始温度、重量減少終了温度、発熱ピーク温度が低く、本発明の触媒が有効であることが判る。また、実施例1～9の重量減少率、すなわちディーゼルバティキュレートの燃焼除去率は、比較例1～4に比べて、かなり高く、本発明の触媒が、バティキュレート除去用触媒として有効であることが判る。さらに、Biのみを含有する本発明の触媒A、D、Gは、白金族金属のみを含有する比較例2～4と比較して、550°Cにおける重量減少率が高く、Biと白金族金属とを含有す\*

\*る本発明の触媒B、C、E、F、H、Iは、より一層高くなっており、固体状のバティキュレートを除去する上では、本発明の触媒であれば、いずれも有効であることが判る。

【0045】

【発明の効果】本発明の触媒を従来の微粒子捕捉用フィルターに含有させてエンジン排気系の所定流路に配置すれば、排ガス中の微粒子を確実に捕捉するとともに、捕捉されたバティキュレートは低温で燃焼し、フィルターによる圧損の上昇を防ぐことができる。また、バティキュレートは低温で燃焼するため、フィルター内での温度上昇が少なく、フィルターの耐久性が向上する。これらにより、本発明の触媒によれば、排ガスを極めて効果的に浄化することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮本 勝見  
埼玉県北葛飾郡鷺宮町鷺宮1-11-17  
(72)発明者 菅沼 藤夫  
埼玉県北葛飾郡庄和町新宿新田228-16

(72)発明者 土田 裕志  
神奈川県川崎市川崎区京町2-24-6-408  
(72)発明者 吉成 知博  
埼玉県浦和市元町3-32-25-201